

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1928-1929.

N° 5.

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS D'OXYDATION
DU
SULFURE DE MÉTHYLÈNE

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1929.

PAR

Paul HUSSON

PHARMACIEN

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES.

JURY { MM. DÉLÉPINE, Président.
TASSILLY, Professeur.
DELABY, Agrégé.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

—
1929



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1928-1929.

N° 5.

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS D'OXYDATION

DU

SULFURE DE MÉTHYLÈNE

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1929.

PAR

Paul HUSSON

PHARMACIEN

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES.

JURY { MM. DÉLÉPINE, Président.
TASSILLY, Professeur.
DELABY, Agrégé.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1929

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, Doyen, O. *, ☉ I.
 PERROT, Assesseur, O. *, ☉ I.
 G. DURSANT, Secrétaire, *, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. *, ☉ I.....	Cryptogamie et Micro- biologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. *, ☉ I.....	Chimie organique.
PERROT, O. *, ☉ I.....	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIERE, O. *, ☉ I.....	Zoologie.
GRIMBERT, *, ☉ I.....	Chimie biologique.
LEBEAU, O. *, ☉ I.....	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, O. *, ☉ I....	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, *, ☉ I.....	Toxicologie.
BOUGAULT, *, ☉ I.....	Chimie analytique.
GORIS, *, ☉ I.....	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, *, ☉ I.....	Botanique générale.
TASSILLY, *, ☉ I.....	Physique.
N.....	Chimie minérale.

Professeurs honoraires : MM. MOUREU, G. O. *, ☉ I. et A. VILLIERS, *, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. DAMIENS, *, ☉ I.....	Minéralogie.
MARC HONNORAT, *, ☉ I....	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, *, ☉ I.....	Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, *, ☉ I.	MM. HÉRISSEY, *, ☉ I.	MM. FABRE, ☉ A.
DAMIENS, *, ☉ I.	DELABY, *, ☉ A.	MASCRÉ, ☉ I.
LUTZ, *, ☉ I.	PICON, ☉ I.	FLEURY, ☉ I.
LAUNOY, O. *, ☉ I.		BACH, ☉ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, *, ☉ I.....	Chimie générale.
SOMMELET, *, ☉ I, FABRE, ☉ A, agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I.....	Micrographie.
LEROUX, ☉ I.....	Physique.
DEVAL, ☉ I.....	Microbiologie.
HÉRISSEY, *, ☉ I DELABY, *, ☉ A. et PICON, ☉ I., agrégés, chargés des Travaux généraux de 4 ^e année.	

Bibliothécaire en Chef : M BEAULIEUX, ☉ I.



A MONSIEUR RAYMOND CHARONNAT,

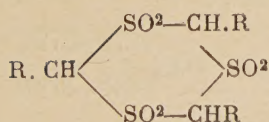
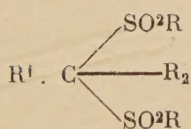
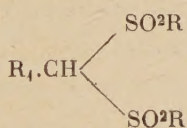
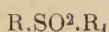
PHARMACIEN DES HÔPITAUX,
PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE.

A MONSIEUR MARCEL DELÉPINE,

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE.

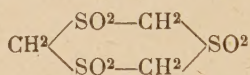
INTRODUCTION.

Une réaction classique consiste à transformer le soufre des éthers sulfurés, tels que $R.S.R_1$, des mercaptals ou des mercaptols, $R_1.CH.(SR)^2$ ou $R_1.C(SR)^2.R^2$, des thioaldéhydes polymérisés $(R.CHS)^3$ en les sulfones correspondantes :

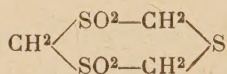


Un cas particulier est la préparation des sulfonals. Les oxydations se font généralement par le permanganate de potassium en milieu acide.

Dans ces conditions, BAUMANN et CAMPS (1) ont, en 1890, transformé le trithioformaldéhyde en une trisulfone :



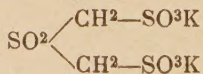
dont ils ont démontré le caractère acide (transformation en dérivé hexaméthylé par l'iodure de méthyle en présence de soude). A côté de la trisulfone, on a de la disulfone :



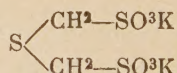
Ce travail fut complété par CAMPS (2) un peu plus tard, en 1892 ; quelques sels de la trisulfone furent préparés, et des détails donnés pour la séparation des deux dérivés sulfonés.

Il est curieux qu'on n'ait pas depuis cette époque oxydé autrement le trithioformaldéhyde.

Monsieur DELÉPINE, en réalité, avait depuis longtemps des notes inédites à ce sujet. Il avait constaté que, si l'on s'abstient de mettre de l'acide sulfurique, c'est-à-dire si l'on se sert seulement de permanganate, ce qui conduit bientôt à un milieu alcalin, on arrive à de tout autres résultats, à savoir que l'on obtient deux sels de potassium fort bien cristallisés :



et



1) E. BAUMANN et R. CAMPS.— *D. ch. G.*, t. 23, p. 69 ; 1890.

2) R. CAMPS.— *D. ch. G.*, t. 25, p. 233 ; 1892.

à côté d'un peu de carbonate de potassium, et qu'on obtenait d'ailleurs le sel en SO^2 , en prenant la trisulfone de BAUMANN et en l'oxydant avec du permanganate sans acide.

Il m'a chargé de reprendre les expériences relatives à l'oxydation sans acide du trithiotriméthylène, de les compléter, et de chercher à préparer d'autres sels des acides formés.

C'est l'objet du présent travail, dont le développement se déduit aisément du point de départ :

CHAPITRE I. — Oxydation du trithioformaldéhyde.

- A. Préparation du trithioformaldéhyde.
- B. Oxydation permanganique et séparation des sels potassiques.
- C. Propriétés des sels potassiques vis-à-vis d'autres sels.
- D. Action des agents oxydants sur les sels de potassium.

CHAPITRE II. — Préparation des acides sulfonés et de quelques uns de leurs sels.

- A. Préparation des acides.
- B. Sels alcalins.
- C. Sels alcalino-terreux.
- D. Sels des métaux proprement dits.

Avant d'entrer dans les détails de cette présentation, je tiens à témoigner à Monsieur le Professeur DELÉPINE, ma très vive et très profonde reconnaissance, pour l'intérêt et les excellents conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer durant mes recherches.

Je remercie Monsieur le Professeur TASSILLY et Monsieur le Professeur agrégé DELABY, qui ont bien voulu accepter de faire partie du Jury.

Je remercie également mon ami Raymond CHARONNAT, qui m'a guidé pas à pas au cours de ce travail. Sa complaisance et sa compétence me furent d'un précieux secours.

Enfin, je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma respectueuse gratitude au Conseil de Faculté, qui a bien voulu m'attribuer une subvention importante sur les fonds du legs LE METTAIS.

CHAPITRE PREMIER.

Oxydation du trithioformaldéhyde $(\text{CH}^2\text{S})^3$

A. — Préparation du trithioformaldéhyde.

Une préparation commode du trithioformaldéhyde fut indiquée en 1902 par L. VANINO (1). Il procédait de la façon suivante :

Dissoudre 200 g. d'hyposulfite de sodium dans un litre d'eau : ajouter peu à peu 2 litres d'acide chlorhydrique à 3,5 p. 100 (acide chlorhydrique normal). La solution reste claire. Après 1 heure 1/2 de chauffage a lieu la séparation d'un corps blanc. On constate qu'il y a formation de soufre et de thioformaldéhyde ; on peut enlever ce dernier par le benzène ou mieux par l'acétone.

La quantité de formol peut être diminuée sans influencer sur le rendement, ainsi que l'ont montré VANINO et SCHINNER (2) en 1914. C'est au mode de préparation indiqué à cette époque que nous avons eu recours pour obtenir le trithioformaldéhyde nécessaire aux oxydations :

On dissout à douce chaleur 200 g. d'hyposulfite de sodium ordinaire, dans 400 g. d'eau distillée. On filtre s'il y a lieu ; on ajoute 68 g. de formol à 40 p. 100, puis

(1) L. VANINO. — *D. chem. G.*, t. **35**, p. 3251 ; 1902.

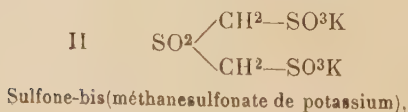
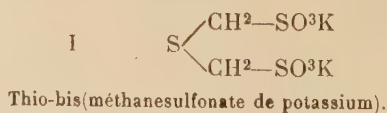
(2) L. VANINO et A. SCHINNER. — *D. chem. G.*, t. **47**, p. 2562 ; 1914.

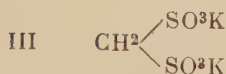
960 g. d'acide chlorhydrique ordinaire. Au bout de 24 heures, la précipitation est terminée. Le produit obtenu est essoré et délayé dans l'eau plusieurs fois, pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique et de l'hyposulfite qu'il pourrait contenir.

Pour faciliter la dessiccation du précipité, il est bon de le laver avec un peu d'alcool à 95°. Le thioformaldéhyde se présente sous forme d'une poudre blanche, accidentellement teintée de jaune, à odeur spéciale, nuancée d'un peu d'hydrogène sulfuré. Il n'est pas certain qu'il soit composé de trithioformaldéhyde pur, mais il en est formé en majorité; car si on le traite par le xylène bouillant, on obtient le trimère cristallisé avec la plus grande facilité. Il ne reste indissoute qu'une très petite partie de la substance. Les oxydations ont été exécutées avec le produit brut, des expériences préliminaires ayant démontré qu'on obtenait les mêmes résultats qu'avec le produit cristallisé.

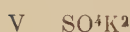
B. — Oxydation permanganique et séparation des sels potassiques.

L'oxydation à froid du trithioformaldéhyde par le permanganate de potassium, sans addition préalable d'acide, conduit bien aux sels indiqués par M. DELÉPINE ; mais, en outre, il se forme du méthane-disulfonate et du sulfate de potassium, de sorte que l'on obtient les sels suivants :

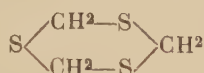




Méthane disulfonate de potassium.



Les relations des sels d'acides sulfonés ci-dessus avec le trithioformaldéhyde



sont évidentes. La formation de carbonate peut être attribuée à l'oxydation d'un CH^2 , qui permet l'ouverture de la chaîne hexagonale ; celle du sulfate, à une oxydation plus avancée du second terme, avec formation concomitante de méthane-disulfonate, et vraisemblablement d'une nouvelle dose de carbonate. La présence de ce carbonate rend le milieu alcalin, de telle sorte que l'on est autorisé à dire qu'il s'agit d'une oxydation en milieu alcalin.

On verra comment ces corps sont séparés successivement les uns des autres après l'oxydation. Pour plus de simplicité, j'appellerai fréquemment le corps I : le sel en S, ou sel thio, le corps II : le sel en SO^2 ou sel sulfoné.

Après une série d'oxydations ayant porté chacune sur 50 g. de trithioformaldéhyde, traités par 5 litres de solution de permanganate de potassium à 50 p. 1000, et dont l'exécution m'a enseigné la marche à suivre, je me suis arrêté au *modus operandi* suivant :

Cent grammes de trithioformaldéhyde, bien pulvérisés par trituration, et délayés au mortier dans la solution de permanganate de potassium à 50 p. 1000, sont agités mécaniquement pendant 8 à 10 heures, dans une grande terrine, avec 10 litres de cette solution. On peut laisser ensuite au repos pendant la nuit ; ordinairement le lendemain matin la liqueur est décolorée. Le bioxyde de manga-

nèse formé, est séparé par essorage et lavé pour dissoudre la majeure partie des sels d'oxydation qu'il aurait pu retenir ; il contient encore un peu de thioformaldéhyde non oxydé, puisque traité à nouveau par le permanganate il le décolore. Les précipités obtenus au cours des diverses opérations furent donc réunis et soumis à une nouvelle oxydation.

La totalité du trithioformaldéhyde mis en œuvre dans cette série d'oxydations fut de 775 g. Les liquides d'essorage et de lavage, soit en tout 90 litres, ont été évaporés à 26 litres, et abandonnés dans une tourie. La quantité de sels totaux dissous était de 1100 g. environ. La solution a laissé déposer de gros cristaux, qui furent recueillis de temps à autre ; en 15 jours, on en obtint en tout environ 200 g. ; c'était du sel en SO^2 , c'est-à-dire $\text{SO}^2 (\text{CH}_2\text{-SO}^3\text{K})^2 + \text{H}_2\text{O}$ pur, comme on le verra plus loin.

Les 26 litres de solution séparés du sulfone-bisméthane-sulfonate de potassium cristallisé spontanément, s'étant révélés alcalins par suite de la présence de carbonate de potassium, on a transformé celui-ci par addition d'acide acétique en acétate de potassium, que l'on savait devoir être éliminable par l'alcool, alors que le carbonate n'eût pu être séparé de façon commode. La solution contenait 8 g.,28 de carbonate de potassium par litre, soit 215 g.,28 pour les 26 litres.

Quant au sulfate de potassium, il fut de même transformé en acétate par l'acétate de baryum, ce qui permit en même temps d'éliminer l'ion SO^4 sous forme de sulfate de baryum. L'opération fut faite quantitativement après un dosage de SO^4 exécuté sur 50 cm³, qui montra qu'il y avait 7 g.,85 de sulfate de potassium par litre, soit 204 g. pour les 26 litres.

Après addition d'acide acétique et d'acétate de baryum, la solution a été agitée puis laissée au repos pendant 24 heures, et filtrée à chaud. Le liquide filtré, qui ne con-

tenait plus que les sels sulfonés et l'acétate de potassium, a été réparti par fractions de 3 litres dans des capsules de porcelaine, et amené à un volume total de 7 lit.,75 ; il cristallisa après refroidissement 185 g. de sels. Par concentration à 4 litres, on obtint encore 70 g. de produit, puis par évaporation à 1500 : 80 g. A ce moment, la solution fut additionnée de son volume d'alcool à 95°, dans lequel l'acétate de potassium est soluble, ce qui amena la précipitation de 100 g. de produit. Après distillation de l'alcool, de nouvelles évaporations donnèrent 100, puis 50 g de sels ; enfin, 50 g. de produits très impurs furent retirés des dernières portions du liquide sirupeux et jaune, résultant des évaporations successives.

Ce liquide ne précipitant plus par l'alcool et s'y dissolvant, fut considéré comme constitué par de l'acétate de potassium et rejeté. Par contre, les sels précipités en dernier lieu avaient retenu de l'acétate de potassium, et durent être purifiés. Ils contenaient d'ailleurs un peu de sulfate, l'ajustage n'ayant pas été parfait ; il furent lavés à l'alcool à 95° pour les priver d'acétate, et joints aux dépôts formés en dernier lieu, avant la précipitation par l'alcool.

Le bilan s'établit comme suit :

Sel séparé spontanément.....	200 grammes
Première concentration à 7 l.,750 . . .	185 —
Concentration à 4 l.,500.....	150 —
Sels séparés de l'acétate.....	145 —
Carbonate de potassium.....	215 —
Sulfate de potassium.....	204 —

L'orientation, pour juger de la séparation des sels et la diriger, a été déduite des dosages de potassium sous forme de sulfate dans les fractions successives.

Le sel séparé spontanément était du sel sulfoné pur :

SO ⁴ K ² trouvé sur le sel déshydraté à l'étuve..	52,62 p. 100
Calculé.....	52,75 p. 100

Les fractions suivantes contiennent à la fois du méthane-disulfonate de potassium, et le thiosel $S(CH^2-SO^3K)^2$. Ces deux sels contiennent respectivement après dessiccation :

$S(CH^2-SO^3K)^2$	58,38 p. 100 de SO^4K^2
$CH^2(SO^3K)^2$	69,04 —

La fraction de 185 g. donnait 62 p. 100 de sulfate de potassium ; la fraction de 100 g. précipitée par l'alcool : 60 p. 100, ce qui indiquait nécessairement un mélange.

On arrive à séparer le sel thio dans les parties les plus solubles, par des cristallisations fractionnées, le méthane-disulfonate cristallisant surtout avec les premières portions (le méthane-disulfonate de potassium est soluble dans 13 parties d'eau à 22° et le sel en S dans 10 parties à 20°). Les cristallisations doivent être répétées méthodiquement, en réunissant les fractions d'opérations différentes qui ont même teneur en potassium, et en ne s'arrêtant que lorsque le dosage du potassium est satisfaisant. Par exemple, j'ai trouvé des teneurs en sulfate de potassium de 58,24 p. 100, 58,17 p. 100, 57,82 p. 100, au lieu de 58,38 p. 100, pour des fractions de queue pures.

Le méthane-disulfonate de potassium n'a pas été isolé. Etant connu, il a moins retenu mon attention, et je me suis borné à démontrer sa présence. A cet effet, 20 g. de sels intermédiaires, d'où fut séparé le sel thio précédent, ont été dissous dans 200 g. d'eau et additionnés à chaud de 4 g. de chlorure de baryum cristallisé $Cl^2Ba + 2 H^2O$. Dès le refroidissement, la solution limpide a laissé déposer des lamelles brillantes, incolores, ressemblant absolument au méthane — disulfonate de baryum ; après 12 heures, on a récolté 9 g.,30 de cristaux. Il était évident qu'ils ne pouvaient être purs ; ils devaient être souillés de sel de potassium ou de baryum en SO^2 , ou de sel de baryum en S, puisque l'on avait pris les fractions les moins solubles du fractionnement des portions intermédiaires (des 185 g. + 150 g. de la page 13). On les a redissous dans

20 fois leur poids d'eau ; il s'est séparé, après 2 jours, 5 g. de lamelles très brillantes qui étaient bien le méthane-disulfonate de baryum dihydraté : $\text{CH}_2(\text{SO}_3)^2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$

1 g.,0780 ont perdu : 0 g.,4135 d'eau à 130°, soit 10,52 p 100

Calculé pour le sel à 2 molécules d'eau : 10,57 p. 100

0 g.,3333 de sel déshydraté ont fourni 0 g.,3500 de SO_4Ba , soit 75 p. 100

Calculé : 74,41 p. 100 pour la composition $\text{CH}_2(\text{SO}_3)^2\text{Ba}$.

C. — Réactions du sulfone-bis méthanesulfonate de potassium) et du thio-bis(méthanesulfonate de potassium) avec divers sels.

Ces expériences furent exécutées pour voir s'il n'existait pas un sel peu soluble des deux acides trisulfurés, qui eut pu servir de point de départ pour la préparation d'autres sels. Deux grammes de chacun des deux sels de potassium ont été dissous séparément dans 50 g. d'eau. Des prises d'essai de 2 cm³ de chacune des deux solutions ont été traitées par les réactifs suivants :

	$\text{SO}_2(\text{CH}_2-\text{SO}^3\text{K})^2$	$\text{S}(\text{CH}_2-\text{SO}^3\text{K})^2$
Sulfate d'ammonium.....	Pas de précipité	Pas de précipité
Chlorure de rubidium.....	—	—
Chlorure de césium.....	—	—
Chlorure de calcium.....	—	—
Chlorure de strontium.....	—	—
Chlorure de baryum.....	—	—
Acétate de glucinium.....	—	—
Acétate de magnésium . . .	—	—
Sulfate de zinc.....	—	—
Sulfate de cadmium.....	—	—
Acétate mercurique.....	Léger louche	Léger louche
Sulfate de cuivre.....	Pas de précipité	Pas de précipité
Sulfate de manganèse.....	—	—
Sulfate de fer II.....	—	—
Nitrate de cobalt.....	—	—

	$\text{SO}^2(\text{CH}^2-\text{SO}^3\text{K})^2$	$\text{S}(\text{CH}^2-\text{SO}^3\text{K})^2$
Sulfate de nickel.....	—	—
Sulfate d'aluminium.....	—	—
Sulfate de chrome.....	—	—
Chlorure de fer III.....	—	—
Nitrate d'argent.....	—	—
Nitrate mercurieux.....	—	—
Nitrate de plomb.....	—	—
Acétate de cérium.....	—	—
Acétate de thorium.....	—	—

Ainsi qu'on peut le voir dans le Tableau ci-dessus, il ne se forme de précipité avec aucun des réactifs ; l'acétate mercurique donna seul un léger louche provenant sans doute d'une impureté.

C'est seulement en ajoutant un sel très soluble de potassium, comme le bromure pris à l'état solide, à une solution saturée de sel en SO^3 qu'on provoque une précipitation assez abondante, en raison de la propriété assez fréquente des sels de même ion métallique de précipiter par une addition de l'un d'entre eux. Avec la solution de bromure ou de chlorure, la précipitation n'a déjà plus lieu. Néanmoins, c'est à un amoindrissement de la solubilité du sel de potassium en SO^2 par les autres sels présents, que j'attribue la séparation spontanée relatée plus haut.

Si l'on prenait un sel très soluble qui permet des concentrations très élevées, il est fort probable qu'on pourrait obtenir des précipitations en certains cas, mais ces observations seraient sans intérêt. On en trouvera un exemple à propos de la précipitation du sel de sodium en SO^2 , par le bromure de potassium.

D. — Action de divers agents oxydants sur le sulfone-bis (méthanesulfonate de potassium et le thio-bis (méthanesulfonate de potassium)).

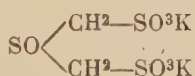
Ces expériences avaient pour but de voir :

1° Si par oxydation du sel en S il était possible d'obtenir du sel en SO^2 .

2° Si au cours de cette oxydation, il se forme également du carbonate, du sulfate, et du méthane-disulfonate de potassium, comme dans l'oxydation du trithioformaldéhyde par le permanganate de potassium.

3° Si dans le cas particulier de l'oxydation par le brôme, il ne se forme pas de dérivé brômé défini.

4° S'il n'était pas possible d'obtenir un produit d'oxydation intermédiaire entre le sel en S et le sel en SO^2 et ayant pour formule :



1. — Oxydation par le permanganate de potassium. —

Une première série d'oxydations fut effectuée sur les deux sels au moyen du permanganate de potassium.

1° *Sel en SO^2 .* — Cinq grammes de sel en SO^2 furent dissous dans 150 cm³ d'eau distillée et additionnés de 10 cm³ de permanganate décimal. Après 5 jours, il n'y avait pas de décoloration de la liqueur. Il s'était formé 1 g.,75 de cristaux qui furent recueillis et analysés :

Substance.....	1 g.,7550
Perte en eau à 130°.....	0 g.,0910, soit 5,18 p. 100
Calculé.....	5,17 p. 100
Sel deshydraté.....	0 g.,3045
SO^4K^2	0 g.,1605 soit 52,70 p. 100
Calculé.....	52,75 p. 100

Cette cristallisation était due uniquement à la désaturation de la solution en raison de la température assez basse au moment de l'expérience.

Après l'essorage de ces cristaux, la liqueur s'était décolorée (probablement par suite du contact de la solution avec le papier filtre de l'essoreuse).

Le liquide fut porté à l'ébullition, filtré et concentré. On recueillit successivement 1 g.,90 de produit (I), puis 0 g.,95 (II). Ces produits furent analysés et donnèrent les résultats suivants :

I Substance déshydratée.....	0 g.,3107
SO ⁴ K ²	0 g.,6743, soit 52,87 p. 100
Calculé.....	52,75 p. 100
II Substance déshydratée.....	0 g.,3044
SO ⁴ K ²	0 g.,1606, soit 52,15 p. 100
Calculé	52,75 p. 100

La dernière portion, soit environ 0 g.,40 fut laissée en solution. Traitée par le chlorure de baryum, elle donna un léger précipité, qui fut séparé par filtration après ébullition. La liqueur filtrée, refroidie rapidement, laissa cristalliser des traces de méthane-disulfonate de baryum.

Ainsi qu'on pouvait le prévoir, le sel en SO² n'a donc pas été modifié par cette oxydation. Tout au plus s'est-il formé des traces de méthane-disulfonate de potassium.

2° *Sel en S.* -- Cinq grammes de sel en S furent dissous dans 60 g. d'eau distillée, et additionnés, par petites fractions, d'une solution concentrée de permanganate de potassium, jusqu'à ce que cette dernière ne fut plus décolorée. La solution filtrée, pour séparer le bioxyde de manganèse formé fut concentrée et mise à cristalliser. L'analyse des cristaux donna les résultats suivants qui concordent avec la formule du sel en SO² :

Substance déshydratée.....	0 g.,3017
SO ⁴ K ²	0 g.,1607, soit 53,20 p. 100
Calculé.....	52,75 p. 100

Quelques centigrammes de la même portion, dissous dans l'eau, donnaient un léger louche avec le chlorure de baryum : la présence de ces traces de sulfate explique le chiffre un peu fort trouvé à l'analyse.

II. — Oxydation par le brôme. — Le second agent oxydant mis en œuvre a été le brôme ; l'expérience fut conduite parallèlement avec le sel en S et avec le sel en SO².

Premier essai. — Cinquante centigrammes de sel sulfoné et de sel thio ont été dissous chacun dans 40 cm³ d'eau distillée, et additionnés de 10 cm³ d'eau de brôme. Un flacon, contenant 40 cm³ d'eau, a reçu également 10 cm³ d'eau de brôme. Les trois flacons ont été laissés à l'obscurité pendant 48 heures ; au bout de ce temps, le brôme libre de chaque flacon a été dosé en ajoutant 20 cm³ de solution d'iodure de potassium à 2 p. 100, puis une quantité suffisante d'hyposulfite titré pour décolorer le liquide. Les résultats furent les suivants :

Etalon.....	0 g.,31 de brôme libre
Sel en SO ²	0 g.,29 —
Sel en S.....	0 g.,09 —

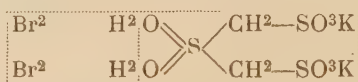
la quantité de brôme absorbée est donc :

Pour le sel en SO ² ...	0 g.,31, 0 g.,29 = 0 g.,02, soit 4 p. 100
Pour le sel en S.....	0 g.,31, 0 g.,09 = 0 g.,22, soit 44 p. 100

Deuxième essai. — Une deuxième expérience fut effectuée avec 20 cm³ d'eau de brôme pour 0 g.,50 de chaque sel dissous dans 40 cm³ d'eau ; au bout de 12 jours les résultats furent les suivants :

Etalon.....	0 g.,60 de brôme libre
Sel en SO ²	0 g.,56 —
Sel en S.....	0 g.,38 —
Brôme absorbé par 0 g.,50 de sel en SO ² :	0 g.,03, soit : 6 p.100.
— 0 g.,50 de sel en S :	0 g.,21, soit : 42 —

Cette fixation ne correspond à la formation d'aucun dérivé brômé défini. Le brôme ne pouvait se fixer que sur le soufre, il aurait donc fallu 4 atomes de brôme, ce qui donnerait un pourcentage de 51,77 p. 100 ; le brôme n'a donc agi que comme oxydant suivant la réaction :



Il s'est formé en même temps du sulfate et du carbonate de potassium, comme dans l'oxydation du trithioformaldéhyde par le permanganate.

La non formation d'un dérivé brômé étant démontrée, il était intéressant de voir quelles modifications les sels de potassium avaient subies.

Cinq grammes de sel en S dissous dans 125 cm³ d'eau distillée, furent additionnés de 2 cm³ de brôme pur. Au bout de 8 jours de contact, le brôme a été chassé par un courant d'air provenant d'une soufflerie ; après décoloration complète, la solution fut concentrée au bain-marie et mise à cristalliser. Les cristaux furent recueillis en trois fois :

La première portion, rapidement séchée à l'air, puis portée à l'étuve à 130° jusqu'à poids constant, donna à l'analyse les résultats suivants :

Substance déshydratée.....	0 g.,3015
SO ⁴ K ²	0 g.,1590, soit 52,73 p. 100

C'était du sel en SO², le nombre calculé étant 52,75 p. 100.

Les dernières portions de cristaux recueillies, donnaient un précipité abondant avec le chlorure de baryum. Elles

donnaient à l'analyse 66 p. 100 de sulfate de potassium.

Cette expérience confirme donc pleinement les résultats des deux autres : le brôme agit comme oxydant, donnant d'une part du carbonate et du sulfate de potassium, et d'autre part du sel en SO^2 lorsque son action s'exerce sur du sel en S.

III. — Oxydation par l'eau oxygénée à 100 volumes. —

Une première expérience a porté sur 4 g. de sel en S qui ont été dissous dans une quantité d'eau aussi faible que possible. L'eau oxygénée a été ajoutée en quantité juste suffisante pour fixer une molécule d'oxygène ; pour 298 g. de sel, il faut 16 g. d'oxygène, soit 11 l.,2, soit 112 cm^3 d'eau oxygénée à 100 volumes et pour 4 g. : 1 cm^3 ,5.

Au bout de 5 jours, la solution a été évaporée au bain-marie, puis abandonnée à la cristallisation ; une première portion de 1 g.,53 obtenue d'abord a donné à l'analyse :

Substance déshydratée.....	0 g.,3195
SO^4K^2	0 g.,1767, soit 55,30 p. 100
Calculé.....	55,56 p. 100.

La deuxième portion obtenue était de 1 g.,30.

Substance déshydratée.....	0 g.,3208
SO^4K^2	0 g.,1780, soit 55,48 p. 100
Calculé.....	55,56 p. 100.

Ni la première, ni la seconde portion ne renfermaient de carbonate, ni de sulfate de potassium (pas de dégagement gazeux par addition d'acide sulfurique — pas de précipité par le chlorure de baryum).

La troisième portion : 1 g.,20 a été obtenue par évaporation à sec du liquide restant :

1^{re} analyse :

Substance déshydratée.....	0 g.,3037
SO^4K^2	0 g.,1642, soit 54,39 p. 100.

H, 2

2^e analyse :

Substance déshydratée.....	0 g.,3060
SO ⁴ K ²	0 g.,1672, soit 54,64 p. 100.

Cette portion a légèrement jauni à la dessiccation, ce qui permet de penser qu'elle contenait quelques impuretés, d'où légère diminution de la teneur en potassium.

Une deuxième expérience a porté sur 10 grammes de sel an S. Après oxydation, il a été séparé trois fractions pesant respectivement la première : 2 gr.,20 ; la seconde : 1 g.,35 ; la troisième : 7 g.,20.

1^{re} portion :

Substance.....	0 g.,5268
Perte en eau à 130°.....	0 g.,0327, soit 6,18 p. 100.
Substance déshydratée.....	0 g.,3032
SO ⁴ K ²	0 g.,1721, soit 56,93 p. 100.

2^e portion :

Substance.....	0 g.,4886
Perte en eau à 130°.....	0 g.,0505, soit 10,30 p. 100
Substance déshydratée.....	0 g.,3123
SO ⁴ K ²	0 g.,1718, soit 55,33 p. 100.

3^e portion :

Substance.....	0 g.,5080
Perte en eau à 130°....	0 g.,0554, soit 10,90 p. 100
Substance déshydratée.....	0 g.,3039
SO ⁴ K ²	0 g.,1685, soit 55,44 p. 100.

Calculé pour $\text{SO} \begin{cases} \text{CH}_2\text{—SO}^3\text{K} \\ \text{CH}_2\text{—SO}^3\text{K} \end{cases} + 2 \text{H}^2\text{O} : 11,92 \text{ p. } 100 \text{ H}^2\text{O}$

Calculé pour $\text{SO} \begin{cases} \text{CH}_2\text{—SO}^3\text{K} \\ \text{CH}_2\text{—SO}^3\text{K} \end{cases}$ déshydraté : 55,56 p. 100 SO⁴K²

La première et la deuxième fraction ne donnaient pas de précipité par le chlorure de baryum ; la troisième donnait un louche.

Comme on le verra plus loin, les sels de potassium en SO^2 et S ont à l'état cristallisé les compositions : $\text{SO}^2(\text{CH}^2\text{-SO}^3\text{K})^2 + \text{H}^2\text{O}$ et $\text{S}(\text{CH}^2\text{-SO}^3\text{K})^2$; à l'état sec, ils donnent respectivement 52,75 p. 100 et 58,38 p. 100 de SO^4K^2 .

On pourrait imaginer que l'on a oxydé une partie du sel pour le transformer en sel sulfoné, l'autre restant intacte ; mais, dans ce cas, l'eau de cristallisation serait inférieure à 5,47 p. 100, teneur en eau du sel en SO^2 . Le fait que le sel préparé par action de l'eau oxygénée contient 2 molécules d'eau nous semble une démonstration péremptoire en faveur de l'existence du sel en SO. Egalement plaide pour cette opinion, la constance des résultats obtenus dans la cristallisation des sels dans les deux expériences.

En résumé, ces oxydations par des procédés différents montrent que :

1° Le sel en S est transformé en sel en SO^2 par oxydation par le permanganate de potassium et le brôme.

2° Avec le permanganate, il se forme également du sulfate et du méthane disulfonate de potassium ; avec le brôme, on a caractérisé l'acide sulfurique.

3° Il est possible d'obtenir, par oxydation ménagée par l'eau oxygénée, un produit en SO.

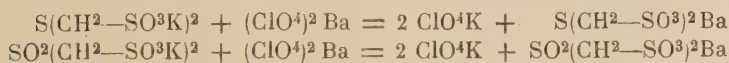
CHAPITRE II.

Préparation des acides sulfonés et de quelques-uns de leurs sels.

A. — Préparation des acides.

Pour avoir des sels analogues à ceux obtenus avec le potassium, on pouvait opérer par double décomposition pour séparer le potassium à l'état de sel peu soluble, et isoler soit les sels par cristallisation fractionnée, soit les acides à l'état pur, et les saturer ensuite par une base ou un sel facilement décomposable.

Le premier procédé fut d'abord essayé. Les sels de potassium en SO^2 et en S ont été traités par le perchlorate de baryum d'après les réactions suivantes :



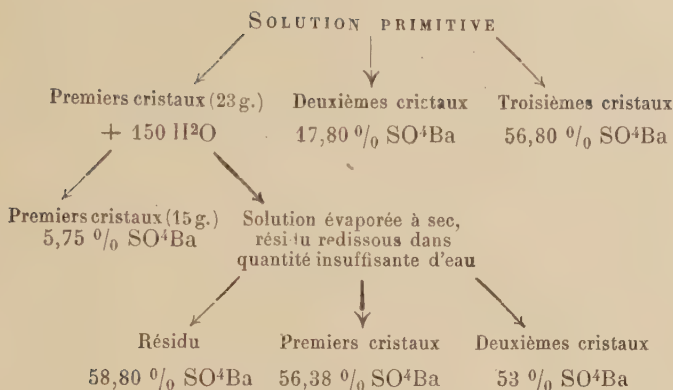
Un dixième de molécule de sel en S, soit 29 g., a été dissous à douce chaleur dans 100 g. d'eau et additionné d'une solution contenant un dixième de molécule de perchlorate de baryum, soit 33 g.,60 pour 200 cm³ d'eau. La formation du précipité fut immédiate. Au bout de 24 heures, on a retiré par essorage à la trompe, 23 g. de produit, qui aurait dû être du perchlorate de potassium,

mais il précipitait abondamment par l'acide sulfurique, ce qui indiquait une teneur élevée en sel de baryum.

Le sel obtenu et la solution dont il a été séparé, ont subi des fractionnements dont le détail sera donné ci-dessous. Sur chaque portion de sel, le baryum a été dosé à l'état de sulfate d'après le procédé suivant : le sel desséché dissous dans une quantité suffisante d'eau, est traité jusqu'à cessation de précipité par l'acide sulfurique pur ; après ébullition, le précipité est recueilli sur un filtre sans cendres, séché, calciné dans un creuset taré ; on laisse refroidir, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique puis on calcine à nouveau ; le creuset est pesé après refroidissement dans un dessiccateur.

Les 23 grammes de dépôt, redissous à l'ébullition dans 150 cm³ d'eau, laissèrent déposer, par refroidissement, 15 g. de sel composé surtout de perchlorate de potassium ; cependant son analyse donna 5,75 p. 100 de sulfate de baryum. Le reste de la solution, évaporé à sec, donna un résidu formé principalement d'un mélange de sels de baryum et de potassium de l'acide organique. Ce résidu fut repris par une quantité d'eau insuffisante pour en dissoudre la totalité ; la partie restée non dissoute a donné 58,80 p. 100 de sulfate de baryum (le sel de baryum en S pur aurait donné 65,26 p. 100) ; la partie dissoute fut mise à cristalliser ; les premiers cristaux recueillis donnaient 56,38 p. 100 de sulfate de baryum, les derniers 53 p. 100.

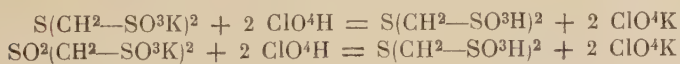
La solution primitive, dont on avait séparé les 23 grammes de cristaux, évaporée à sec, fournit deux portions de sel qui donnèrent, respectivement, la première : 17,80 p. 100 de sulfate de baryum, la seconde : 56,80 p. 100. Ces fractionnements peuvent être figurés ainsi :



En résumé, les solubilités des différents corps mis en jeu, étaient trop voisines pour utiliser pratiquement ce procédé de séparation.

Des résultats aussi peu encourageants furent également obtenus avec le sel de potassium en SO^2 opposé au même perchlorate de baryum. Le perchlorate de potassium obtenu n'était pas pur non plus, et si on concentre les liqueurs séparées de ce perchlorate, on obtient des sels qui, malgré leur belle apparence, contiennent du potassium dont une partie est même sous forme de perchlorate, ce dont on s'aperçoit par les légères déflagrations qui se produisent à l'incinération.

Au contraire, l'isolement des acides à l'état pur put être réalisé très rapidement et avec une proportion d'impuretés négligeable, d'après les réactions suivantes :



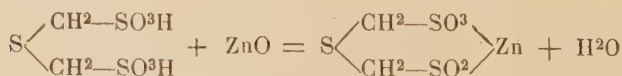
Un gramme de sel en S a été dissous dans 10 g. d'eau et traité par 0 g.,67 d'acide perchlorique en solution concentrée; le perchlorate de potassium a immédiatement précipité; la liqueur fut filtrée et le filtrat évaporé au bain-marie, puis dans le vide sulfurique. Au bout de 24

heures, il ne restait dans le cristalliseur qu'un résidu sirupeux de couleur ambrée, tenant en suspension quelques cristaux de perchlorate de potassium.

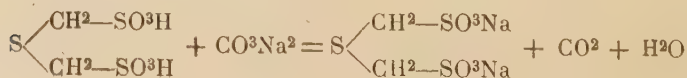
Ce résidu a été repris rapidement par l'eau et filtré à nouveau. Le filtrat était une solution aqueuse d'acide $S(CH_2-SO^3H)_2$.

L'expérience nous a montré qu'il était plus avantageux de reprendre le résidu par l'alcool absolu. Le perchlorate de potassium est, en effet, pratiquement insoluble dans l'alcool absolu, tandis qu'il est faiblement soluble dans l'eau ; l'alcool élimine ainsi presque totalement le perchlorate ; il est ensuite évaporé au bain-marie et remplacé par de l'eau pour permettre l'utilisation plus aisée de la solution acide. Afin de voir s'il était possible d'obtenir les acides sous forme solide, quelques centimètres cubes de solution d'acide en S et d'acide en SO^2 ont été évaporés dans le vide sulfurique pendant trois semaines. Au bout de ce temps, quelques cristaux sont apparus. Après agitation pour répartir les germes, le tout s'est pris en masse. Les cristaux obtenus étaient blancs ; ils étaient englués dans un résidu brunâtre très visqueux. Les cristaux ont été placés sur une plaque poreuse dans le vide sulfurique. A la longue, ils sont devenus bruns ; ils sont extrêmement hygroscopiques, et au bout de quelques minutes d'exposition à l'air, ils s'hydratent et fondent.

On peut, soit titrer l'acide lorsqu'il est en solution, soit se contenter de saturer à chaud cette solution par un oxyde suivant la réaction :

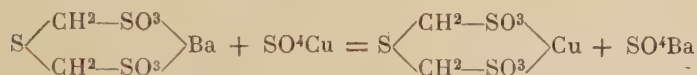


ou par un carbonate :



On obtient ainsi les sels correspondants. Les acétates peuvent même être employés; l'acide acétique, plus volatil que les acides en S et en SO^2 , est déplacé, à condition de chauffer assez longtemps.

On peut aussi préparer le sel de baryum des acides en S et SO^2 , et opérer ensuite par double décomposition avec un sulfate, d'après la réaction suivante :



Le sulfate de baryum est enlevé par essorage et la solution mise à cristalliser.

Dans tous les cas, pour obtenir la cristallisation du nouveau sel préparé, on doit pousser très loin l'évaporation de sa solution. Tous les sels de ces séries sont très solubles, et ne cristallisent que lorsque la solution arrive à consistance sirupeuse.

La proportion d'impuretés contenues dans la solution d'acide a été déterminée de la façon suivante :

Un volume de solution correspondant à 0,74 d'acide en S a été additionné de 10 gouttes d'acide sulfurique, évaporé à siccité au bain-marie, puis calciné jusqu'à cendres blanches ; quelques gouttes d'acide sulfurique ont été ajoutées à nouveau, et on a procédé à une nouvelle calcination. Le résidu de sulfate de potassium pesait 0 g.,015, ce qui représente 0 g.,024 de perchlorate de potassium, soit 3,2 p. 100 du poids d'acide. Ce résultat correspond à une préparation faite en reprenant l'acide en S par l'eau. Un autre dosage effectué sur de l'acide en SO^2 , repris par l'alcool absolu, n'a donné que 0 g.,003 de sulfate de potassium, soit 0 g.,0043 de perchlorate pour 0 g.,77 d'acide en SO^2 , soit 0,55 p. 100.

B. — Sels alcalins.

Sel de potassium en SO^2 .



Ce sel a été obtenu directement par oxydation du tri-thioformaldéhyde par le permanganate de potassium, ainsi qu'on l'a vu précédemment. Il cristallise très facilement et donne des cristaux incolores, probablement monocliniques.

Il contient une molécule d'eau qui reste intacte à 100° , mais qui part à 130° . La dessiccation à l'étuve à cette température a donné les résultats suivants :

Substance.	0 g.,9843
Perte à 130°	0 g.,0511, soit 5,19 p. 100.
Calculé pour 1 H_2O	5,17 p. 100.

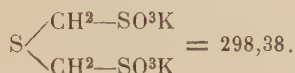
Le potassium a été dosé à l'état de sulfate sur le sel déshydraté. A cet effet, une petite quantité de sel a été placée dans un creuset de platine taré ; on ajoute 10 à 12 gouttes d'acide sulfurique pur ; on chauffe d'abord avec une toute petite flamme d'un microbunsen pour évaporer l'excès d'acide sulfurique, puis, après addition de quelques centigrammes de carbonate d'ammoniaque pur, on calcine sur un bec Bunsen en chauffant quelques minutes au rouge blanc ; on laisse refroidir, on met à nouveau quelques gouttes d'acide sulfurique pour être certain que tout le sel a été transformé en sulfate; on calcine et on pèse après refroidissement dans un dessiccateur. Ce même procédé sera employé pour tous les dosages sous forme de sulfate avec de légères variantes suivant les sels.

Substance déshydratée.	0 g.,3045
SO^4K^2	0 g.,1605, soit 52,70 p. 100
Calculé.	52,75 p. 100.

A 20°, 100 cm³ d'eau dissolvent 3 g.,4 de sel de potassium en SO², soit environ 1 g. dans 30 g. d'eau ; à chaud, la solubilité est beaucoup plus élevée. La solution saturée précipite par addition de bromure de potassium solide.

L'alcool le précipite presque intégralement de ses solutions aqueuses et cette propriété a été mise à profit, comme on l'a vu plus haut.

Sel de potassium en S.



Ce sel a été obtenu directement par oxydation du tri-thioformaldéhyde par le permanganate de potassium, ainsi qu'on l'a vu au début de ce travail. Il cristallise assez facilement en lamelles incolores, anhydres.

La dessiccation à 130° a donné les résultats suivants :

Substance.	1 g.,0090
Perte en eau.	0 g.,0034 Négligeable.

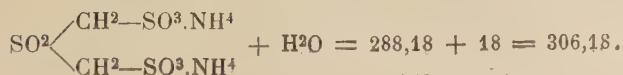
Le potassium a été dosé à l'état de sulfate sur le sel desséché.

Sel desséché.	0 g.,3178
SO ⁴ K ²	0 g.,1851, soit 58,24 p. 100
Calculé.	58,38 p. 100.

A 20°, 100 g. d'eau en dissolvent 9 g.,93, soit environ 1 g. de sel dans 10 g. d'eau Il est donc près de trois fois plus soluble que le sel en SO² La dissolution saturée ne précipite pas par le bromure de potassium acide.

L'alcool le précipite comme le précédent de ses solutions aqueuses concentrées.

Sel d'ammonium en SO².



Le sel d'ammonium a été préparé en neutralisant à chaud la solution d'acide, par une solution d'ammoniaque pure à 22°. On évapore au bain-marie. La cristallisation est rapide. On obtient des petits cristaux blancs contenant une molécule d'eau comme le sel de potassium.

Substance....	0 g.,9634
Perte à 130°.....	0 g.,0607, soit 6,30 p. 100
Calculé pour 1 H ² O.....	5,88 p. 100.

Le dosage de l'ammoniaque a été effectué de la façon suivante : 0 g ,3063 de sel déshydraté ont été dissous dans 100 cm³ d'eau et placés dans un appareil distillatoire avec un excès de soude pure. Le distillat a été recueilli dans 10 cm³ d'acide sulfurique normal. La liqueur fut ensuite neutralisée par de la soude normale en présence d'hélianthine. Il a fallu 7 cm³,8 de soude normale d'où

$$\text{NH}^3 = 2,2 \times 0,017 = 0 \text{ g.},0374, \text{ soit } 12,21 \text{ p. } 100.$$

Calculé : 12,50 p. 100.

Le sel d'ammonium en S n'a pas été préparé.

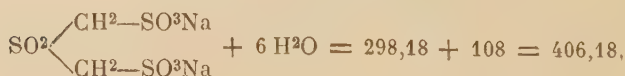
Sels de rubidium et de césium.

Les sels de rubidium des deux acides ont été préparés en neutralisant à chaud la solution de chacun des acides par du carbonate de rubidium.

Les sels de césium ont été préparés de la même façon avec le carbonate de césium.

Ces quatre sels, précipités de leur solution aqueuse par l'alcool à 90°, puis séchés à l'air, se présentent sous forme de poudres cristallines blanches, ne perdant pas d'eau par chauffage à 130°.

Sel de sodium en SO².



Le sel de sodium a été préparé en saturant à chaud la solution de l'acide par une solution de carbonate de sodium. Après forte concentration, la liqueur abandonnée à la température du laboratoire, renfermait au bout de 24 heures, de très gros cristaux transparents, qui ont été séparés à la pince.

Quelques-uns de ces cristaux ont été pulvérisés et deséchés à poids constant.

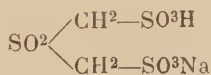
Substance	0 g.,7789
Perte à 130°	0 g.,2044, soit 26,25 p. 100
Calculé pour 6 H ² O.....	26,60 p. 100.

Le sodium a été dosé à l'état de sulfate.

Sel déshydraté.....	0 g.,3160
SO ⁴ Na ²	0 g.,1505, soit 47,62 p. 100
Calculé.....	47,65 p. 100.

La solution concentrée de sel de sodium traitée par un volume égal d'alcool à 95° forme d'abord une sorte de sirop, qui par agitation, cristallise aussitôt. Un centimètre cube de la même solution de sel de sodium, additionné de quelques fragments de bromure de potassium, cristallise immédiatement.

Des essais effectués pour obtenir le sel acide



n'ont pas donné les résultats attendus.

Quinze centimètres cube de solution d'acide ont été saturés par du carbonate de sodium, puis 15 autres centimètres cube de la solution d'acide ont été ajoutés à la solution neutre. On a obtenu un sel apparemment moins soluble que le sel neutre, de forme cristalline différente, et s'effleurissant dès que les cristaux étaient retirés de l'eau mère.

Substance.....	1 g.,7390
Perte à 15°.....	0 g.,0810
Perte à 130°.....	0 g.,0609
Perte totale.....	0 g.,1420, soit 8,16 p. 100.
Calculé pour 1 H ² O.....	5,69 p. 100
Calculé pour 2 H ² O.....	10,77 —

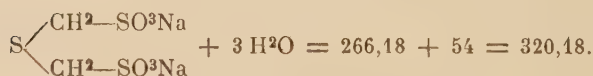
Il semble qu'on puisse dire qu'il renferme 2 H²O, étant donné qu'il s'effleurit très rapidement ; un peu d'eau a pu être perdue pendant le temps, cependant très court, qui a séparé l'instant où les cristaux ont été isolés et celui où ils ont été pesés.

Le dosage du sodium a montré que c'était du sel neutre, à un état d'hydratation différent de celui obtenu en milieu neutre.

Substance déshydratée .	0 g.,3000
SO ⁴ Na ²	0 g.,1418, soit 47,26 p. 100
Calculé.....	47,65 p. 100.

Le sel acide SO² $\begin{cases} \text{CH}^2\text{—SO}^3\text{H} \\ \text{CH}^2\text{—SO}^3\text{Na} \end{cases}$ = 276,18 n'aurait donné que 25,72 p. 100 de SO⁴Na².

Sel de sodium en S.



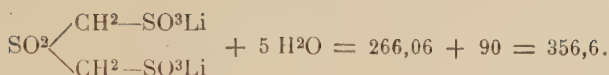
Ce sel a été obtenu par action à chaud de l'acide sur le carbonate de sodium. Il se présente sous forme de gros cristaux incolores, limpides, très solubles :

Substance.....	0 g.,8434
Perte à 130°.....	0 g.,4042, soit 12,35 p. 100
Calculé pour 3 H ² O.....	11,92 p. 100

Le sodium a été dosé à l'état de sulfate sur le sel sec :

Sel déshydraté.....	0 g.,3160
SO ⁴ Na ²	0 g.,1679, soit 53,13 p. 100
Calculé.....	53,38 p. 100.

Sel de lithium en SO².



Le sel de lithium a été préparé en neutralisant à chaud la solution d'acide par du carbonate de lithium pur. Il se présente sous forme de cristaux transparents, déliquescents.

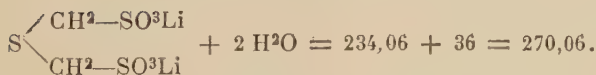
En raison de cette déliquescence, les analyses ont porté sur un sel conservé sur l'acide sulfurique ; il se peut qu'il y ait eu pendant ce temps déshydratation partielle ; la perte d'eau n'a correspondu qu'à 5 H²O.

Substance.....	1 g.,0667
Perte à 130°.....	0 g.,2644, soit 24,78 p. 100
Calculé pour 5 H ² O.....	25,22 p. 100

Le lithium a été dosé à l'état de sulfate sur le sel déshydraté.

Sel déshydraté.....	0 g.,3270
SO ⁴ Li ²	0 g.,1340, soit 40,98 p. 100
Calculé.....	41,35 p. 100

Sel de lithium en S.



Ce sel a été obtenu par action à chaud de l'acide sur le carbonate de lithium. Les cristaux obtenus sont gros, transparents et nettement carrés, alors que le sel de sodium présente des côtés légèrement obliques. Ceci semble bien en rapport avec la différence d'hydratation. Le sel ne cristallise que lorsque la liqueur mère a la con-

sistance d'un sirop ; il est déliquescent et doit être conservé en tube scellé.

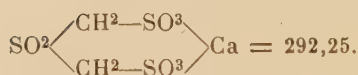
Substance	0 g.,5852
Perte à 130°.....	0 g.,0802, soit 13,70 p. 100
Calculé pour 2 H ² O.....	13,04 p. 100

Le lithium a été dosé à l'état de sulfate sur le sel déshydraté.

Sel déshydraté.....	0 g.,3050
SO ⁴ Li ²	0 g.,1429, soit 46,85 p. 100
Calculé.....	47 p. 100

C. Sels alcalino-terreux.

Sel de calcium



Ce sel a été obtenu en neutralisant à chaud la solution d'acide par le carbonate de calcium. La liqueur a dû être fortement concentrée pour en séparer le sel. Il a l'aspect d'une poudre blanche. La perte en eau à 130° a été évaluée sur deux échantillons préparés séparément de façon identique, les résultats ont été différents :

1^{re} expérience :

Substance.....	0 g.,8859
Perte à 130°.....	0 g.,0847, soit 9,54 p. 100
Calculé pour 2 H ² O.....	10,97 p. 100

2^e expérience :

Substance.....	0 g.,5692
Perte à 130°.....	0 g.,0296, soit 5,20 p. 100
Calculé pour 1 H ² O.....	5,80 p. 100

Le calcium a été dosé à l'état de sulfate. Trois dosages effectués ont donné des résultats assez éloignés des chiffres théoriques. Le premier dosage a donné : 44,49 p. 100 de SO_4Ca au lieu de 46,57 p. 100 pour un sel anhydre, le second : 44,93 p. 100. C'est alors qu'un troisième échantillon a été préparé, séché à poids constant à 130° , et divisé en deux parties. Sur la première partie le dosage du sulfate de calcium a été effectué à nouveau.

Substance déshydratée....	0 g.,3025
SO_4Ca	0 g.,1350, soit 44,62 p. 100
Calculé.....	46,57 p. 100

Il y a lieu de croire que le sel séché à 130° contenait encore un peu d'eau. Le calcul, en supposant qu'il soit resté une molécule d'eau, exigerait 43,90 p. 100 de SO_4Ca ; les chiffres trouvés, un peu supérieurs, montreraient qu'il y en aurait un peu moins d'une molécule. J'ai tenu à m'assurer que les dosages ci-dessus étaient corrects et j'ai fait un dosage de soufre sur la deuxième partie du troisième échantillon (suivant la méthode suivie par M. COMPIN (1).

(1) Louis COMPIN. — Thèse Doctorat Pharmacie, Paris, 1919, 17. — L'oxygène est fourni par le permanganate de potassium mélangé de son poids de carbonate de soude. A cet effet, la prise d'essai de 0 g.,20 à 0 g.,25 est broyée intimement au mortier avec 5 à 6 grammes du mélange ci-dessus. On introduit le tout dans un tube de verre épais de 1 cm. de diamètre, de 35 à 40 cm. de long, et fermé à une extrémité. On rince le mortier à deux reprises avec le mélange oxydant, de façon à en employer environ 10 g. et on l'introduit dans le tube en le mélangeant le moins possible avec la première portion contenant la presque totalité du produit à analyser ; on répartit la poudre au moyen de petites secousses sur toute la longueur du tube, de façon qu'elle occupe le $\frac{1}{3}$ du diamètre, et on place le tube dans la gouttière d'une grille à combustion. On ferme l'extrémité ouverte du tube par un bouchon traversé par un tube coudé, dont la pointe effilée va plonger dans une petite éprouvette contenant quelques centimètres cube d'acide nitrique fumant. De cette façon, si à un moment donné, la combustion se faisait un peu trop brutalement et qu'il y ait entraînement au dehors de traces de soufre non oxydé, celui-ci serait arrêté par l'acide, qui le transformerait en sulfate. Ce dispositif

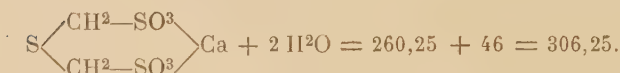
Les résultats ont été les suivants :

Substance déshydratée à 130°....	0 g.,4108
SO ⁴ Ba.....	0 g.,9340
S correspondant....	0 g.,1283, soit 31,23 p. 100

Le calcul pour le sel anhydre exige 32,88 p. 100 de soufre ; pour le sel supposé à une molécule d'eau, 30,97 p. 100. Dans cette expérience encore la composition se rapproche plus du dernier cas.

Quoi qu'il en soit, le rapport S : SO⁴Ca, trouvé : 31,23 : 44,62 = 0 700 est bien conforme au rapport théorique 96 : 136 = 0,706.

Sel de calcium en S.



Ce sel a été obtenu par action à chaud de l'acide sur le carbonate de calcium. Il cristallise difficilement ;

permet de régler le chauffage sur le dégagement des bulles d'oxygène, et indique en outre la fin de l'opération. Pour la conduite de celle-ci, on allume d'abord le premier puis le deuxième bec près de l'extrémité ouverte du tube et pendant tout le temps on chauffe fortement cette partie. On passe alors au milieu du tube, là où commence la portion du mélange contenant le produit à analyser ; il est nécessaire d'opérer très doucement et avec précaution à ce moment là, car la combustion peut se faire trop brutalement, ce qui peut amener des pertes de soufre. On mène alors le chauffage parallèlement dans les deux secteurs de la partie ouverte du tube vers la partie fermée, et on finit par porter le tube sur toute sa longueur à une température assez élevée, pour être sûr de la décomposition totale du corps à analyser. Quand le dégagement d'oxygène est terminé, on laisse refroidir le tout, on entraîne avec de l'eau le produit pulvérulent contenu dans le tube, on rince celui-ci à plusieurs reprises en ajoutant ces eaux de lavage à celles contenues dans le matras ; on neutralise puis acidifie en se servant d'abord de l'acide nitrique de barbotage, et complétant, s'il y a lieu, avec de l'acide chlorhydrique. On filtre sur un filtre sans plis et on lave à plusieurs reprises, le dépôt d'oxyde de manganèse jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le chlorure de baryum. On obtient 300 à 400 cm³ de liqueur légèrement acide, prête pour le dosage des sulfates par pesée. Cette méthode, facile et rapide, a donné d'excellents résultats.

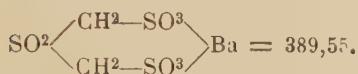
malgré des essais poursuivis pendant plusieurs mois en milieu neutre et en milieu acide, il n'a pu être obtenu qu'à l'état pulvérulent.

Substance.	0 g.,7144
Perte à 130°.	0 g.,0850, soit 11,89 p. 100
Calculé pour 2 H ² O.	12,16 p. 100

Le calcium a été dosé à l'état de sulfate sur le sel déshydraté.

Sel déshydraté.	0 g.,3009
SO ⁴ Ca.	0 g.,4570, soit 52,17 p. 100
Calculé.	52,30 p. 100

Sel de baryum en SO².



Le sel de baryum a été préparé en neutralysant à chaud la solution d'acide par le carbonate de baryum pur pulvérisé. Le sel obtenu est notablement moins soluble que les autres sels de la même série, et il peut commencer à précipiter si la solution de l'acide est un peu concentrée. La liqueur cristallise assez rapidement. Ce sel se présente sous forme de petits cristaux blancs ; plusieurs essais pour l'obtenir en gros cristaux n'ont donné aucun résultat.

A 135-136° la perte en eau est négligeable. Le baryum a été dosé à l'état de sulfate sur le sel séché à poids constant :

1^{re} analyse :

Substance desséchée...	0 g.,3127
SO ⁴ Ba.	0 g.,4820, soit 58,20 p. 100
Calculé.	59,89 p. 100

2^e analyse :

Substance desséchée...	0 g.,3034
SO ⁴ Ba.	0 g.,4739, soit 57,31 p. 100
Calcule.	59,89 p. 100

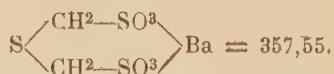
Le résidu a été repris par l'eau bouillante à 4 ou 5 reprises et filtré. Le filtre a été desséché avec le résidu et calciné. La perte de poids par rapport à la pesée précédente a été 0 g.,0012. L'eau de lavage a été évaporée à sec, le résidu calciné avec SO^3H^2 n'a laissé que des traces négligeables de matière. Il n'y avait donc pas de quantité appréciable de sulfates solubles.

Les résultats du dosage du baryum n'étant pas satisfaisants, un nouveau sel de baryum a été préparé. Son analyse a donné de bons résultats :

Substance desséchée...	0 g.,3034
SO^4Ba	0 g.,1824, soit 60 p. 100
Calculé.....	59,89 p. 100

Il est possible que l'écart puisse être imputé à la préparation de l'acide employé pour obtenir les premiers sels. En effet, l'acide perchlorique avait été ajouté d'abord en quantité théorique, puis en léger excès, cet excès continuant à produire un précipité de perchlorate de potassium. Il se peut que l'excès d'acide perchlorique soit venu troubler les résultats.

Sel de baryum en S.



Il a été préparé par neutralisation à chaud de l'acide par le carbonate de baryum. Il a l'aspect d'une poudre blanche formée de cristaux encore plus fins que le sel en SO^2 correspondant. Il est également moins soluble que les autres sels.

La perte en eau est négligeable à 130°.

Le baryum a été dosé à l'état de SO^4Ba .

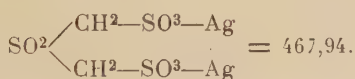
Substance desséchée...	0 g.,3060
SO^4Ba	0 g.,1928, soit 64,80 p. 100.
Calculé.....	65,26 p. 100

Sels de strontium.

Les sels de strontium des deux acides ont été préparés en neutralisant à chaud la solution de chacun des acides par du carbonate de strontium. Chaque solution filtrée a été précipitée par de l'alcool à 90°. Les deux sels ainsi obtenus sont des poudres très blanches, ayant des propriétés intermédiaires entre celles des composés correspondants de baryum et de calcium ; ils ne perdent pas d'eau par chauffage à 130°.

D. — Sels des métaux proprement dits.

Sel d'argent en SO^2 .



Le sel d'argent a été préparé en saturant à chaud la solution d'acide par de l'oxyde d'argent récemment préparé à partir du nitrate d'argent et de la soude.

Le sel se présente en cristaux blancs anhydres. Il brunit lorsqu'on prolonge la dessiccation, ou lorsqu'on l'abandonne à la lumière.

La dessiccation à 130° ne cause qu'une perte d'eau négligeable.

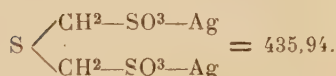
L'argent a été dosé à l'état de chlorure d'argent : 0 g.,4906 de sel dissous dans l'eau distillée sont additionnés d'acide chlorhydrique, jusqu'à cessation de précipitation. Après quelques instants d'ébullition, la liqueur est filtrée sur un filtre sans cendres ; le filtrat ne précipite plus par l'acide chlorhydrique. Le filtrat est lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite

plus par le nitrate d'argent. Après dessiccation, le filtre est calciné puis porté, quelques instants seulement, au rouge sombre, après addition de 3 ou 4 gouttes d'acide chlorhydrique.

Le résidu est pesé.

Substance desséchée...	0 g.,4906
AgCl	0 g.,2998, soit 61,10 p. 100
Calculé.....	61,32 p. 100

Sel d'argent en S.



Ce sel a été obtenu par action à chaud de l'acide sur de l'oxyde d'argent récemment préparé. Il se présente sous forme de petits cristaux blancs, également anhydres, brunissant à la lumière.

La perte en eau à 130° est insignifiante.

L'argent a été dosé à l'état de chlorure suivant le procédé indiqué pour le sel précédent.

Substance desséchée...	0 g.,6165
AgCl	0 g.,4230, soit 65,43 p. 100
Calculé.....	65,82 p. 100

Sel de plomb en SO².



Ce sel a été préparé en neutralisant à chaud la solution d'acide par du carbonate de plomb. Il se présente en assez gros cristaux transparents, jaunissant très légèrement, et devenant opaques au bout de 48 heures. Il est probable qu'il contient 2 molécules d'eau. L'analyse ci-

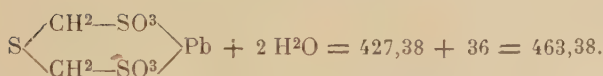
dessous ayant été faite sur un sel devenu opaque a donné un chiffre faible, en raison de ce qu'un peu d'eau avait déjà dû partir par efflorescence.

Substance.....	1 g.,3649
Perte en eau à 130°....	0 g.,0803, soit 5,88 p. 100
Calculé pour 1,5 H ² O	5,55 p. 100
Calculé pour 2 H ² O.....	7,63 p. 100

Le plomb a été dosé à l'état de sulfate :

Substance déshydratée.	0 g.,3084
SO ⁴ Pb.....	0 g.,1985, soit 65,64 p. 100
Calculé.....	66,01 p. 100

Sel de plomb en S.



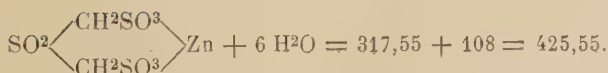
Ce sel a été obtenu par action à chaud de l'acide sur le carbonate de plomb. Les cristaux obtenus étaient d'une transparence parfaite, et très réguliers ; au bout de 24 heures, ils sont devenus légèrement opaques et d'un jaune à peine perceptible.

Substance.....	1 g.,1178
Perte en eau à 130°....	0 g.,0799, soit 7,46 p. 100
Calculé pour 2 H ² O.....	7,77 p. 100

Le plomb a été dosé à l'état de sulfate.

Substance déshydratée.	0 g.,4257
SO ⁴ Pb.....	0 g.,3005, soit 70,58 p. 100
Calculé.....	70,96 p. 100

Sel de zinc en SO².



Le sel de zinc a été obtenu en neutralisant à chaud la solution d'acide par l'oxyde de zinc. Il se présente en gros cristaux incolores. Il est très déliquescent. La détermination de la perte en eau a été effectuée de la façon suivante :

Le sel ne pouvant être séché à l'air, il a été essoré 20 minutes, puis placé dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant, ce qui a demandé 30 heures. (Cette première déshydratation était nécessaire pour l'empêcher de fondre dans son eau de cristallisation à l'étuve). Il a ensuite été porté à l'étuve à 130°.

Substance..		0 g.,6487
Perte dans le vide sulfurique.		0 g.,0287, soit 4,42 p. 100
Perte à 130°.....		0 g.,1330, soit 20,50 —
Total de l'eau perdue.....		0 g.,1617, soit 24,92 —

Pour une molécule d'eau, la perte serait 4,23 p. 100, et pour 6 molécules, 25,41 p. 100. On peut en conclure que le sel perd d'abord un H^2O dans le vide, puis les cinq autres à 130°. Etant donné que ce sel est très déliquescent, il semble logique d'admettre que l'eau perdue dans le vide ne faisait pas partie de l'eau de constitution qui correspondrait alors à 5 molécules ; cette hypothèse serait confirmée par le fait que le sel de magnésium correspondant renferme 5 H^2O .

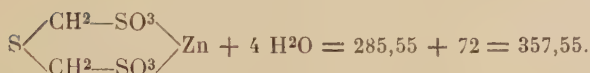
Le zinc a été dosé à l'état de phosphate double de zinc et d'ammonium.

Dans une capsule de porcelaine, on traite la solution de sel de zinc par 2 ou 3 grammes de chlorure d'ammonium ; on dilue à 150 cm^3 avec de l'eau, et on chauffe au bain-marie. On ajoute à la solution chaude 10 fois plus de phosphate d'ammonium qu'il n'en faut pour précipiter tout le zinc. Le phosphate de zinc et d'ammonium qui précipite d'abord, est amorphe, mais il se transforme bientôt en poudre cristalline. Après un chauffage d'un quart d'heure environ, on enlève la capsule du bain-marie ; on laisse

reposer quelques instants, et on filtre sur creuset de Gooch. On lave avec une solution chaude contenant 1 p.100 de phosphate d'ammoniaque, jusqu'à ce que le filtre ne contienne plus de chlorures ; on lave ensuite à l'eau froide, on sèche entre 100° et 105°. On pèse.

Sel de zinc déshydraté.	0 g.,4870	
Phosphate de zinc et d'ammonium.....	0 g.,2674	
0,2674 × 0,3664.....	0 g.,0979	de zinc, soit 20,10 p. 100
Calculé.....	20,50	p. 100

Sel de zinc en S.



Ce sel a été obtenu par l'action à chaud de la solution d'acide sur l'oxyde de zinc. L'acide n'avait pas été complètement neutralisé par l'oxyde de zinc. Les cristaux obtenus étaient très gros et très transparents probablement tricliniques, ce qui a amené à penser que l'acidité du milieu favorisait peut être la production des cristaux. En effet des sels d'autres métaux, obtenus précédemment à l'état pulvérulent, redissous et mis à cristalliser en milieu acide donnèrent des cristaux bien formés souvent assez gros.

Les précautions pour déshydrater le sel de zinc en SO^2 n'ont pas été nécessaires pour le sel en S.

Substance	1 g.,2730	
Perte à 130°... ..	0 g.,2476,	soit 19,45 p. 100
Calculé pour 4 H_2O	20,16	p. 100

Le zinc a été dosé à l'état de phosphate double de zinc et d'ammonium comme le sel en SO^2 ,

Sel déshydraté.....	0 g.,6908
Phosphate de zinc et d'ammonium.....	0 g.,4301
0,4301 × 0,3669.....	0 g.,1564 de zinc, soit 22,65 p. 100
Calculé.....	22,80 p. 100

Sel de magnésium en SO².



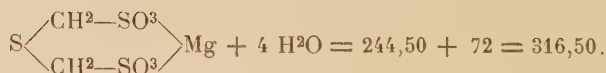
Ce sel a été préparé en saturant à chaud la solution d'acide par du carbonate de magnésium. Le produit obtenu se présente sous deux formes : des cristaux incolores et remarquablement beaux ; d'autres, qui devenant opaques au bout de quelques jours, prennent une structure saccharoïde et constitués d'une multitude de petits cristaux. Cette dernière forme fut obtenue en quantité trop peu importante pour effectuer une analyse.

Substance.....	0 g.,9849
Perte en eau à 130°... ..	0 g.,2343, soit 23,79 p. 100
Calculé pour 5 H ² O.....	24,59 p. 100

Le magnésium a été dosé à l'état de sulfate.

Substance déshydratée...	0 g.,3065
SO ⁴ Mg.....	0 g.,4305, soit 42,57 p. 100
Calculé.....	43,47 p. 100

Sel de magnésium en S.



Le sel de magnésium a été préparé en neutralisant à chaud la solution d'acide par du carbonate de magnésium. Il donne de beaux cristaux tricliniques, transparents, d'une netteté remarquable.

Substance.	0 g.,6282
Perte en eau à 130°.	0 g.,1365, soit 21,72 p. 100
Calculé pour 4 H ² O.	22,78 p. 100

Le magnésium a été dosé à l'état de sulfate.

Sel déshydraté.	0 g.,3045
SO ⁴ Mg.	0 g.,1470, soit 48,29 p. 100
Calculé.	49,18 p. 100

Sel de cuivre en SO².



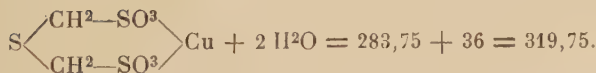
Ce sel a été préparé par double décomposition entre le sel de baryum et du sulfate de cuivre. Le sulfate de baryum est enlevé par essorage; la solution filtrée, contenant le sel de cuivre, a donné par concentration de beaux cristaux bleus devenant opaques.

Substance.	0 g.,9130
Perte à 130°.	0 g.,2306, soit 25.25 p. 100
Calculé pour 6 H ² O.	25,53 p. 100

Le cuivre a été dosé par l'électrolyse au moyen de l'appareil à électrode tournante de KLING et LASSIEUR. Le courant utilisé était de 5 volts sous 2 ampères (1).

Sel déshydraté.	0 g.,5766
Cuivre.	0 g.,1120, soit 19,42 p. 100
Calculé.	20,00 p. 100

Sel de cuivre en S.



(1) Je suis heureux de remercier ici M. le Professeur BOUGAULT, qui a bien voulu m'autoriser à effectuer les dosages électrolytiques dans son laboratoire, ainsi que M. CATTELIN, qui m'a guidé au cours de ces opérations.

Le sel de cuivre a été obtenu par double décomposition entre le sel de baryum correspondant et le sulfate de cuivre comme le sel de cuivre en SO^2 . Il donne également de beaux cristaux bleus transparents, en longues tables minces ou en prismes tricliniques.

Substance.	0 g.,5144
Perte à 130°.	0 g.,0614, soit 11,93 p. 100
Calculé pour 2 H_2O	11,25 p. 100

Le cuivre a été dosé par électrolyse.

Sel déshydraté.	0 g.,4426
Cuivre.	0 g.,0967, soit 21,86 p. 100
Calculé.	22,26 p. 100

CONCLUSION.

Les principaux résultats exposés dans ce travail peuvent être résumés de la manière suivante :

1° L'oxydation permanganique du trithioformaldéhyde donne du méthane di-sulfonate de potassium, en plus des sels déjà identifiés par M. DELÉPINE (sel en S, sel en SO², sulfate et carbonate de potassium).

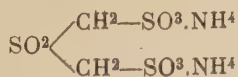
2° Le permanganate de potassium et le brome transforment le sel en S, en sel en SO², avec formation concomitante de sulfate et de méthane di-sulfonate de potassium.

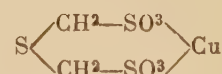
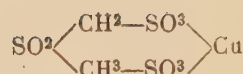
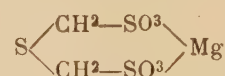
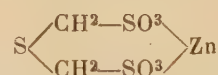
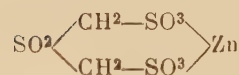
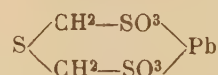
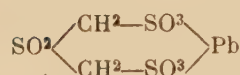
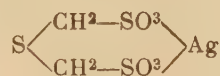
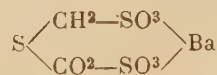
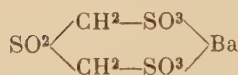
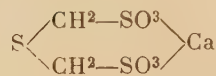
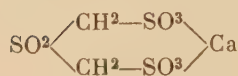
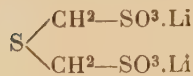
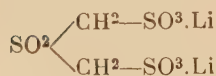
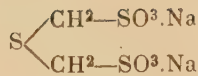
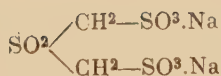
3° Il est possible d'obtenir un produit en SO, par oxydation ménagée du sel en S, par l'eau oxygénée à 100 volumes.

4° Les sels de potassium en S et SO², ne donnent pas de sels moins solubles, lorsqu'on les fait réagir sur des sels d'ion métallique différents.

5° La préparation des acides en S et SO² peut être effectuée facilement, en traitant les sels de potassium correspondants par l'acide perchlorique.

6° En possession des acides en S et SO², j'ai obtenu les sels nouveaux suivants :





Vu, bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,

DELÉPINE.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,

M. RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLETY.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION..	5
Oxydation du trithioformaldéhyde.....	9
Oxydation permanganique et séparation des sels potassiques	10
Propriétés des sels potassiques vis-à-vis d'autres sels ...	15
Action des agents oxydants sur les sels de potassium....	17
Préparation des acides sulfonés.....	25
Préparation des sels alcalins.....	30
Préparation des sels alcalino-terreux.....	36
Préparation des sels des métaux proprement dits.....	41
CONCLUSION ...	49

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE L. DECLUME, LONS-LE-SAUNIER.
